

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-142159

(43)Date of publication of application : 16.05.2003

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 2/16

(21)Application number : 2001-336810

(71)Applicant : HITACHI MAXELL LTD

(22)Date of filing : 01.11.2001

(72)Inventor : KUZE SADAMU
HIGUCHI ISATO**(54) METHOD FOR MANUFACTURING LITHIUM ION SECONDARY BATTERY****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium ion secondary battery not generating any shortcircuiting even if its separator is constructed thin, and having a high capacity and an excellent load characteristic.

SOLUTION: The lithium ion secondary battery is manufactured using a non-woven cloth or pulp paper having a thickness of 10-20 μm , in which the separator is coated or impregnated with a polymer gel material admitting a chemical bridging process, followed by drying, and the resultant is laminated or wound round together with a positive electrode and negative electrode so that an electrode is formed, and an electrolytic solution in which a hardening agent for the polymer gel material is dissolved and the electrode are accommodated inside an armouring and sealed, and the polymer gel material and hardening agent are put in reaction so that the intended polymer gel electrolyte is completed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-142159

(P2003-142159A)

(43)公開日 平成15年5月16日(2003.5.16)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テ-マ-ト*(参考) |
|--------------------------|------|---------------|-------------|
| H 0 1 M 10/40 | | H 0 1 M 10/40 | B 5 H 0 2 1 |
| 2/16 | | 2/16 | N 5 H 0 2 9 |
| | | | P |

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2001-336810(P2001-336810)

(22)出願日 平成13年11月1日(2001.11.1)

(71)出願人 000005810

日立マクセル株式会社

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(72)発明者 久世 定

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

(72)発明者 樋口 勇人

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

(74)代理人 110000040

特許業務法人池内・佐藤アンドパートナー
ズ

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウムイオン二次電池の製造方法

(57)【要約】

【課題】セパレータを薄型化しても短絡が発生せず、高容量で負荷特性に優れたリチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】10～20μmの厚さの不織布又はパルプ紙をセパレータとして用いたリチウムイオン二次電池の製造方法であって、化学架橋可能なポリマーゲル材を前記セパレータに塗布又は含浸させて乾燥した後、前記セパレータを正極及び負極とともに積層又は捲回して電極体を構成し、前記ポリマーゲル材の硬化剤を溶解させた電解液と、前記電極体とを外装体内部に収納して密閉し、前記ポリマーゲル材と前記硬化剤とを反応させてポリマーゲル電解質を形成するリチウムイオン二次電池の製造方法とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 10～20 μ mの厚さの不織布又はパルプ紙をセパレータとして用いたリチウムイオン二次電池の製造方法であって、化学架橋可能なポリマーゲル材を前記セパレータに塗布又は含浸させて乾燥した後、前記セパレータを正極及び負極とともに積層又は捲回して電極体を構成し、前記ポリマーゲル材の硬化剤を溶解させた電解液と、前記電極体とを外装体内部に収納して密閉し、前記ポリマーゲル材と前記硬化剤とを反応させてポリマーゲル電解質を形成することを特徴とするリチウムイオン二次電池の製造方法。

【請求項2】 前記ポリマーゲル材の重量平均分子量が、1万から20万である請求項1に記載のリチウムイオン二次電池の製造方法。

【請求項3】 前記セパレータに塗布又は含浸させる前記ポリマーゲル材の割合が、電池中の全電解液の質量に対して5～10質量%である請求項1又は2に記載のリチウムイオン二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、不織布又はパルプ紙をセパレータとして用いたリチウムイオン二次電池の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、ポータブル電子機器の電源や電気自動車の電源としてリチウムイオン二次電池が使用され、又はそれを使用するための研究がなされている。このような状況の中でリチウムイオン二次電池は、より一層の高容量化及び負荷特性の向上が要求されており、このための研究が数多くなされている。

【0003】その中で、セパレータを薄型化することが検討されている。セパレータを薄型化すれば、同一電池体積中に多くの活物質を充填できるため高容量化でき、また、内部抵抗も減少するため負荷特性も向上する。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】最近では、一部で、厚さが20 μ mより薄い不織布又はパルプ紙をリチウムイオン二次電池用のセパレータとして用いることも検討されている。しかし、このような薄いセパレータは高容量化が可能で、負荷特性が向上する反面、短絡が発生しやすいため、現実には20 μ m以下へのセパレータの薄型化は困難であり、高容量で、負荷特性に優れた電池を得るのは難しいという問題がある。

【0005】また、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）やポリアクリロニトリル（PAN）の高温溶液をセパレータに含浸させた後に冷却してゲル化させる方法（特開2000-113872号）、ゲル状の電解液をセパレータに含浸させる方法（特開平11-67273号）等も提案されているが、セパレータに含有されるものがゲル状であるために、セパレータを薄型化するとその強度

が大きく低下し、電池組立て工程で短絡が発生しやすいという問題があった。

【0006】そこで、本発明は前記従来の問題を解決するためになされたものであり、セパレータを薄型化しても短絡が発生せず、高容量で負荷特性に優れたリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明のリチウムイオン二次電池の製造方法は、10～20 μ mの厚さの不織布又はパルプ紙をセパレータとして用いたリチウムイオン二次電池の製造方法であって、化学架橋可能なポリマーゲル材を前記セパレータに塗布又は含浸させて乾燥して前記セパレータを補強した後、前記セパレータを正極及び負極とともに積層又は捲回して電極体を構成し、前記ポリマーゲル材の硬化剤を溶解させた電解液と、前記電極体とを外装体内部に収納して密閉し、加熱等を行うことにより前記ポリマーゲル材と前記硬化剤とを反応させてポリマーゲル電解質を形成することを特徴とする。

【0008】これにより、10～20 μ mと非常に薄い不織布又はパルプ紙をセパレータとして用いた場合でも、電池組立て時の短絡を防止することができ、且つ電池の高容量化及び負荷特性の向上を図ることができる。また、使用するポリマーゲル電解質が架橋構造タイプのため、従来の非架橋ポリマーゲル電解質よりもゲル材の濃度を小さくできるためイオン伝導性を高くすることができ、高率放電特性や低温特性等の負荷特性がより一層優れたリチウムイオン二次電池を提供することができる。

【0009】また、本発明のリチウムイオン二次電池の製造方法は、前記ポリマーゲル材の重量平均分子量が1万から20万であることが好ましい。

【0010】また、本発明のリチウムイオン二次電池の製造方法は、前記セパレータに塗布又は含浸させる前記ポリマーゲル材の割合が電池中の全電解液の質量に対して5～10質量%であることが好ましい。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明で用いる化学架橋可能なポリマーゲル材としては、従来より公知の化学架橋可能な官能基を3個以上有するものであればよく、例えばラジカル重合又はイオン重合可能な二重結合を有する樹脂類、エポキシ又はオキシセタンのように開環重合可能な多員環を有する樹脂類、イソシアネート基とウレタン反応可能なヒドロキシル基を有する樹脂類などが挙げられる。上記樹脂類には、電解液との親和性を大きくするために、エーテル基、カーボネート基、エステル基などの極性基を含有させてもよい。

【0012】また、上記樹脂類の分子量としては、重量平均分子量が1万から20万の範囲内であることが好ましい。この範囲内であれば、セパレータの補強効果が大

きく、また、硬化剤を溶解させた電解液を注液した時のポリマーゲル材の膨潤、再溶解が容易となり、ゲル化が均一に行われるため電池性能が安定する。

【0013】ラジカル重合又はイオン重合可能な二重結合を有する樹脂類としては、下記の化学式(1)～

(3)で示される構造を含む樹脂類が挙げられる。

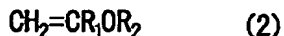
【0014】

【化1】



【0015】

【化2】



【0016】

【化3】

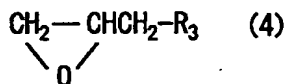


【0017】(式中、 R_1 はH又は CH_3 、 R_2 はポリエーテル、ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネートから選ばれる少なくとも一つ以上の構造からなる重量平均分子量が1万から20万の樹脂で二重結合を2個以上含むものである。)

開環重合可能な多員環を有する樹脂類としては、下記の化学式(4)～(6)で示される構造を含む樹脂類が挙げられる。

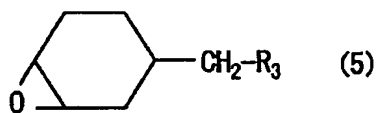
【0018】

【化4】



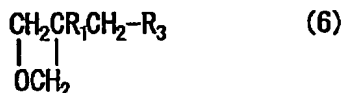
【0019】

【化5】



【0020】

【化6】



【0021】(式中、 R_3 はポリ(メタ)アクリレート、ポリエーテル、ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネートから選ばれる少なくとも一つ以上の構造からなる重量平均分子量が1万から20万の樹脂で多員環を2個以上含むものである。)

ウレタン反応可能なヒドロキシル基を有する樹脂類としては、下記の化学式(7)で示される構造を含む樹脂類

が挙げられる。

【0022】

【化7】



【0023】(式中、 R_4 はポリ(メタ)アクリレート、ポリエーテル、ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネートから選ばれる少なくとも一つ以上の構造からなる重量平均分子量が1万から20万の樹脂でヒドロキシル基を2個以上含むものである。)

また、前記ポリマーゲル材の硬化剤としては、前記化学式(1)で表されるラジカル重合性の樹脂類に対しては、通常の熱重合開始剤、例えば、ラウロイルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド等を挙げることができる。前記化学式(2)、(4)、(5)、

(6)で表されるカチオン重合性の樹脂類に対しては、各種のオニウム塩、例えば、アンモニウム、ホスホニウム、スルホニウム、アルソニウム、スチボニウム、ヨードニウム等のカチオンの、 $-\text{BF}_4$ 、 $-\text{PF}_6$ 、 $-\text{SbF}_6$ 、 $-\text{CF}_3\text{SO}_3$ 、 $-\text{ClO}_4$ 等のアニオン塩等を挙げることができる。前記化学式(3)で表されるアニオン重合性の樹脂類に対しては、Li、Na、K等のアルカリ金属、ブチルLi、エチルLi等のアルキルアルカリ、アミン類、グリニャール試薬、チーグラー試薬等を挙げることができる。前記化学式(7)で表されるウレタン反応可能な樹脂類に対しては、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート及びこれらを多官能ヒドロキシ化合物と反応させて多官能化したイソシアネート化合物等を挙げることができる。

【0024】本発明で用いるセパレータとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体などのポリオレフィン、ポリエステル、四フッ化エチレン-パーフルオロアルコキシエチレン共重合体などのフッ素樹脂、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンサルファイドなどの繊維からなる不織布やセルロース繊維からなるパルプ紙を用いることができるが、これらに限定されるものではない。

【0025】また、上記不織布又はパルプ紙の厚みは、10～20 μm の範囲内にあることが必要である。厚みが10 μm を下回ると上記化学架橋可能なポリマーゲル材による補強を行っても、電池の組立て工程でセパレータの破断などの問題が生じるため、本発明では10 μm 以上の厚みのセパレータを用いる必要がある。また、厚みが20 μm を超えると電池の高容量化や負荷特性が不十分となるため、本発明では20 μm 以下の厚みのセパレータを用いる必要がある。

【0026】ポリマーゲル材と硬化剤との反応は、外装体を密閉した後、例えば、これを40～80℃程度の温度で数時間加温することによって行うことができる。

【0027】

【実施例】次に、代表的な例を挙げて本発明をより具体的に説明する。なお、これらは本発明の一実施例であり、本発明はこれらに何ら制限されるものではない。

【0028】先ず、以下の製造例1〜3で化学架橋可能なポリマーゲル材を製造した。

【0029】（製造例1）メチルメタクリレート90g及び2-ヒドロキシエチルメタクリレート10gに炭酸ジエチルを50g加え、乾燥窒素ガス中で攪拌した。更に、これにN, N'-アゾビスイソブチロニトリルを0.4g加えて乾燥窒素ガス気流下にて、70℃で攪拌しながら8時間ラジカル重合を行った。次に、これを40℃まで冷却した後、炭酸ジエチルを加えて全量を200gにした。得られた重合液をメタノール中で沈殿させて精製した後、乾燥して樹脂粉末を得た。

【0030】得られた樹脂粉末を赤外分光分析（IR）、及びテトラヒドロフラン（THF）に溶解させてゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により分析した結果、水酸基を有する重量平均分子量27000のメタクリル樹脂であることが確認された。

【0031】この樹脂粉末50gをN, N'-ジメチルホルムアミド50gに溶解し、更にピリジン20gを加えて40℃で攪拌しつつ、メタクリル酸クロリド20gを1分間に2gの割合で滴下した。滴下終了後2時間静置してエステル化反応を行った。得られた反応液をメタノール中で沈殿させて精製した後乾燥して樹脂粉末を得た。得られたポリマーゲル材である樹脂粉末をTHFに溶解させて、紫外可視分光分析、及びGPCにより分析した結果、二重結合が分子量約1200あたりに1個導入された重量平均分子量27000のメタクリル樹脂であることが確認された。

【0032】（製造例2）N, N'-アゾビスイソブチロニトリルを8gにして、重合温度を80℃にしたこと以外は製造例1と同様にしてポリマーゲル材を製造した結果、二重結合が分子量約1100あたりに1個導入された重量平均分子量9400のメタクリル樹脂であることが確認された。

【0033】（製造例3）N, N'-アゾビスイソブチロニトリルを0.15gにしたこと以外は製造例1と同様にしてポリマーゲル材を製造した結果、二重結合が分子量約1400あたりに1個導入された重量平均分子量250000のメタクリル樹脂であることが確認された。

【0034】次に、上記製造例1〜3で製造した化学架橋可能なポリマーゲル材を含浸させた本発明の実施例のセパレータと、従来の比較例のセパレータを製造した。

【0035】（実施例1）製造例1で得られたメタクリル樹脂を炭酸ジエチルに溶解して固形分濃度8質量%の

樹脂溶液を作製した。次に、厚さ18μm、空孔率70%のポリブチレンテレフタレート製の不織布をこの樹脂溶液に含浸し、引き上げて乾燥させ、化学架橋可能なポリマーゲル材を含浸させたセパレータを得た。

【0036】（実施例2）メタクリル樹脂の固形分濃度を10質量%にしたこと以外は、実施例1と同様にして、化学架橋可能なポリマーゲル材を含浸させたセパレータを得た。

【0037】（実施例3）メタクリル樹脂の固形分濃度を5質量%にしたこと以外は、実施例1と同様にして、化学架橋可能なポリマーゲル材を含浸させたセパレータを得た。

【0038】（実施例4）メタクリル樹脂の固形分濃度を12質量%にしたこと以外は、実施例1と同様にして、化学架橋可能なポリマーゲル材を含浸させたセパレータを得た。

【0039】（実施例5）製造例2で得られたメタクリル樹脂を使用したこと以外は、実施例1と同様にして、化学架橋可能なポリマーゲル材を含浸させたセパレータを得た。

【0040】（実施例6）製造例3で得られたメタクリル樹脂を使用したこと以外は、実施例1と同様にして、化学架橋可能なポリマーゲル材を含浸させたセパレータを得た。

【0041】（比較例1）ポリマーゲル材をまったく含浸させずに、厚さ18μm、空孔率70%のポリブチレンテレフタレート不織布製のセパレータを準備した。

【0042】次に、上記実施例1〜6及び比較例1のセパレータ中のポリマーゲル材の含浸量と耐短絡性を測定した。

【0043】ポリマーゲル材の含浸量は、含浸前のセパレータの質量と含浸・乾燥後のセパレータの質量との差から求めた。また、セパレータに含浸させるポリマーゲル材の割合であるゲル濃度を下記式から求めた。

ゲル濃度（質量%）＝電池内のセパレータの面積（m²）×ポリマーゲル材の含浸量（g/m²）／電解液の質量（g）×100

また、耐短絡性は、試料セパレータを挟み込んだ正極、負極を更に厚さ95μmの三層構造のアルミラミネートフィルム（外層：ナイロンフィルム、中層：アルミニウム箔、内層：ポリプロピレンフィルム）で両側から挟み込み、ガラス板上に置いて上から高さ5mm、先端球面直径0.7mm、底面直径6mmの金属円錐で押し付けて電極間に100Vの電圧をかけ、抵抗値が1MΩ以下になったときの荷重を測定した。

【0044】

【表1】

| | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 | 比較例1 |
|----------------------------|------|------|------|------|------|------|-----------|
| 含浸量 (g/m ²) | 7.7 | 13.6 | 6.0 | 15.9 | 7.5 | 8.5 | 0 |
| ゲル濃度 (質量%) | 5.4 | 9.6 | 4.2 | 11.2 | 5.3 | 6.0 | 0 |
| 耐短絡性 (kg) | 5.4 | 5.6 | 2.1 | 6.3 | 2.4 | 5.6 | 0.5 以下 |

【0045】表1から明らかなように、ポリマーゲル材を含浸しなかった比較例1では耐短絡性が極端に悪いことが分かる。一方、ポリマーゲル材を含浸した実施例1～6では比較例1に比べて耐短絡性が向上していることが分かる。特に、ゲル濃度が5質量%以上であり、ポリマーゲル材の重量平均分子量が1万以上の実施例1、実施例2、実施例4及び実施例6では耐短絡性の向上が大きい。

【0046】次に、上記実施例1～6のセパレータと、従来の比較例1のセパレータとを用いてリチウムイオン二次電池を製造した。

【0047】(実施例7) 下記組成のリチウムイオン二次電池用の正極、負極(対向面積120cm²)を準備し、これらに実施例1で得られたポリマーゲル材を含浸させたセパレータを挟み込んで巻回し、電極タブを出した後、アルミラミネートフィルムで包み、1方を残して3方を熱封止した。次に、エチレンカーボネート(E C)とジエチルカーボネート(D E C)との1:2の混合溶媒に1.2mol/dm³のLiPF₆を溶解させた電解液に、熱ラジカル重合開始剤であるビス(4-ブチルシクロヘキシル)パーオキシカーボネートを2000ppm加えた電解液を準備した。この電解液を上記アルミラミネート封止体に1.0cm³注液し、最終的に残りの1方を真空封止して電池を組立てた。

〔正極組成〕

コバルト酸リチウム: 90質量部

アセチレンブラック: 5質量部

ポリフッ化ビニリデン: 5質量部

〔負極組成〕

黒鉛: 90質量部

アセチレンブラック: 5質量部

ポリフッ化ビニリデン: 5質量部

組立てた後の上記電池は80℃で3時間加温し、セパ

ータに含浸させたポリマーゲル材を膨潤、溶解後、架橋硬化させてリチウムイオン二次電池を完成した。

【0048】(実施例8) 実施例2で得られたポリマーゲル材を含浸させたセパレータを使用したこと以外は実施例7と同様にしてリチウムイオン二次電池を得た。

【0049】(実施例9) 実施例3で得られたポリマーゲル材を含浸させたセパレータを使用したこと以外は実施例7と同様にしてリチウムイオン二次電池を得た。

【0050】(実施例10) 実施例4で得られたポリマーゲル材を含浸させたセパレータを使用したこと以外は実施例7と同様にしてリチウムイオン二次電池を得た。

【0051】(実施例11) 実施例5で得られたポリマーゲル材を含浸させたセパレータを使用したこと以外は実施例7と同様にしてリチウムイオン二次電池を得た。

【0052】(実施例12) 実施例6で得られたポリマーゲル材を含浸させたセパレータを使用したこと以外は実施例7と同様にしてリチウムイオン二次電池を得た。

【0053】(比較例2) 比較例1で準備したセパレータを使用したこと以外は実施例7と同様にしてリチウムイオン二次電池を得た。

【0054】上記実施例7～12及び比較例2で得られた電池を用いて、0.2Cの電流値で定電流・定電圧(CC-CV)の条件で4.2Vまで8時間充電した。その後、0.2Cの電流値で定電流(CC)の条件で3.0Vまで放電した。次に、0.2Cで初期放電容量を測定し、2Cで高率放電容量を測定した。また、この2C容量の0.2C容量に対する割合(%)を2C容量/0.2C容量×100で計算した。最後に、4.2Vまで充電した後、7日間放置して電圧保持率を測定した。電圧保持率は、7日放置後の電圧の充電直後の電圧に対する割合(%)で示した。その結果を表2に示す。

【0055】

【表2】

| | 初期容量 | 負荷特性 | | 充電直後 電圧(V) | 7日放置後 電圧(V) | 電圧保持 率(%) |
|-------|-----------------|---------------|----------------|---------------|----------------|--------------|
| | 0.2C容量 (mAh) | 2C容量 (mAh) | 2C/0.2C (%) | | | |
| 実施例7 | 315 | 280 | 89 | 4.179 | 4.158 | 99.5 |
| 実施例8 | 317 | 273 | 86 | 4.178 | 4.161 | 99.6 |
| 実施例9 | 312 | 278 | 89 | 4.178 | 3.675 | 88.0 |
| 実施例10 | 322 | 258 | 80 | 4.177 | 4.170 | 99.8 |
| 実施例11 | 320 | 288 | 90 | 4.178 | 3.705 | 88.7 |
| 実施例12 | 316 | 243 | 77 | 4.176 | 4.155 | 99.5 |
| 比較例2 | 325 | 309 | 95 | — | — | — |

【0056】表2から明らかなように、ポリマーゲル材を含浸しなかったセパレータを用いた比較例2では電池組立て直後に短絡が確認されたためその後の評価を中止した。一方、ポリマーゲル材を含浸したセパレータを用いた実施例7～12では大きな短絡は発生していないことが分かる。更に、ゲル濃度が10質量%以下であり、ポリマーゲル材の重量平均分子量が20万以下の実施例7、実施例8、実施例9及び実施例11では負荷特性も

優れている。なお、初期放電容量は、実施例7～12及び比較例2ともに高容量を示した。

【0057】表1及び表2の結果より、前記ポリマーゲル材の重量平均分子量が1万から20万であることが好ましく、また、前記セパレータに塗布又は含浸させる前記ポリマーゲル材の割合は電池中の全電解液の質量に対して5～10質量%であることが好ましい。

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H021 CC02 CC04 CC15 EE02 EE11
HH01 HH03 HH07
5H029 AJ02 AJ03 AK03 AL07 AM03
AM05 AM07 AM16 BJ12 BJ14
CJ11 EJ04 EJ12 HJ01 HJ04
HJ11